

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-115130

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

G11B 5/70

G11B 5/027

(21)Application number : 07-267135

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1995

(72)Inventor : TAKANO HIROAKI  
INAMI HIROO  
SUZUKI MASAKI  
MATSUBAGUCHI SATOSHI  
NAOE YASUSHI  
DOSHITA HIROAKI

### (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To assure good electromagnetic transducing characteristics and to improve traveling durability with a high-density magnetic recording system.

SOLUTION: This magnetic recording medium is constituted by forming a nonmagnetic layer consisting essentially of nonmagnetic powder and binder resin on a nonmagnetic base and further forming a magnetic layer consisting essentially of ferromagnetic powder and binder resin and having a thickness of 0.05 to 0.9 $\mu$ m on this nonmagnetic layer. The center line average height Ra of the magnetic layer of this case is 1 to 7nm. The microprojections on the surface of the magnetic layer which are 10 to 20nm in the height measured by an atomic force microscope(AFM) are specified to 400 to 5000 pieces/900 $\mu$ m<sup>2</sup> and the microprojections which are 25 to 40nm in height are specified to 10 to 300 pieces/900 $\mu$ m<sup>2</sup>. The magnetic recording medium of the magnetic recording system of  $\geq 10$ m/sec in the relative speed between a magnetic head and the magnetic recording medium is formed as the magnetic recording medium described above.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-006841

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.04.2005

[Date of extinction of right]

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-115130

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/70			G 1 1 B 5/70	
5/027	5 0 1	9559-5D	5/027	5 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平7-267135

(22) 出願日 平成7年(1995)10月16日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高野 博昭

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 稲波 博男

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 雅樹

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高密度磁気記録システムで良好な電磁変換特性を確保し、かつ走行耐久性を向上させること。

【解決手段】 ①非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする非磁性層が形成され、更に該非磁性層上には強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする厚さが0.05~0.9μmの磁性層を設けた磁気記録媒体において、該磁性層の中心線平均表面粗さRaが1~7nmであって、該磁性層表面の微小突起に関し、原子間力顕微鏡(AFM)で測定される高さが10~20nmである微小突起が400~5000個/900μm<sup>2</sup>、高さが25~40nmである微小突起が10~300個/900μm<sup>2</sup>であることを特徴とする磁気記録媒体、②磁気ヘッドと磁気記録媒体との相対速度が10m/sec以上の磁気記録システムにおいて、該磁気記録媒体が前記①の磁気記録媒体である磁気記録システム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする非磁性層が形成され、更に該非磁性層上には強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする厚さが0.05～0.9μmの磁性層を設けた磁気記録媒体において、該磁性層の中心線平均表面粗さRaが1～7nmであって、該磁性層表面の微小突起に関し、原子間力顕微鏡（AFM）で測定される高さが10～20nmである微小突起が400～5000個/900μm<sup>2</sup>、高さが25～40nmである微小突起が10～300個/900μm<sup>2</sup>であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記磁性層は、モース硬度が2～6であり、平均粒子径が0.05～2.0μmの球状もしくは曲面を有する有機樹脂粒子を前記強磁性粉末100重量部当たり0.05～2.0重量部含有する請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層中は、平均粒子径が0.02～0.3μmで、DBP吸油量が10～150ml/100gであるカーボンブラックを前記強磁性粉末100重量部当たり0.1～3重量部含有する請求項1または2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記非磁性支持体上に前記非磁性層の塗布層を形成した後に、前記非磁性層用塗布層が湿潤状態にある内に前記磁性層の塗布液を塗布し、次いで乾燥処理することにより、前記非磁性支持体上に前記非磁性層及びその上に前記磁性層を形成した請求項1～3の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 磁気ヘッドと磁気記録媒体との相対速度が10m/sec以上の磁気記録システムにおいて、該磁気記録媒体が請求項1～4の何れか1項に記載の磁気記録媒体であることを特徴とする磁気記録システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気記録媒体、特に最短記録密度が0.7μm以下でトラックピッチが25μm以下である高密度で記録再生する磁気記録媒体に関するものであり、更に詳しくは高周波での出力、CNRに優れ、かつ低い摩擦係数を得、走行性に優れる塗布型磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され、記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。この高密度化の要求に対して、磁性層に金属薄膜を用いた磁気記録媒体が検討されているが、生産性、腐食性等の実用信頼性の点で強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体が優れる。しかしながら、金属薄膜に対して塗布型媒体は磁性物の充填度が低いため

に電磁変換特性が劣る。塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、Co変性強磁性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。

【0003】塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、磁性層表面の平滑化、磁性層の薄層化、充填度の向上などがあり、種々の方法が提案されている。近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、従来以上にスペース損失による出力への寄与が大きくなっているため、更に平滑な磁性層表面が求められている。

【0004】例えば、DVC（Dejital Video for Consumer）等では、MEポジション8ミリビデオテープより2～3dB、MPポジション8ミリビデオテープの5～6dBもの高出力が要求される。更に、DVC等では、ヘッドシリンダーの回転数が9000rpmと非常に高速回転であり、磁気ヘッドとの相対速度も高速になっているために空気の巻き込み量が多くなって、磁気記録媒体の走行が不安定になりがちである。

【0005】このように磁性層を平滑化することで、摩擦係数が高くなり、走行耐久性、安定性に問題が発生する事は従来と変わらず、それに対して、種々の方法が提案されている。一つは、スベージングロスを少なくしつつ摩擦係数を下げる表面粗さの提案がある。

【0006】例えば、特開平5-135352には非磁性支持体表面のうねり及び表面粗さを規定し、磁性層表面にうねりを設ける事でスペースロス小さくしかつ摩擦係数を低減する事が記載されているが、短波長記録を行う高密度システムでは充分な電磁変換特性と走行性は得られない。また、摩擦係数低減の為に種々の個体潤滑剤を用いる事が提案されている。例えば、特公平4-70688では、磁性層にベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂もしくはベンゾグアナミン-メラミン-ホルムアルデヒド樹脂からなる球状微粒子を含有してなる磁気記録媒体が開示されているが、しかし、トラックピッチが25μm以下である高密度なシステムにおいては充分な電磁変換特性が得られない。特公平5-76699には磁性層にモース硬度5以上である真比重0.8～2.5のベンゾグアナミン系樹脂粉末及びフタロシアニン系顔料からなる群より選択されたいずれかの1種の有機粉末を含有したことを特徴とする磁気記録媒体が開示されている。しかし、このような発明でもトラックピッチが25μm以下である高密度なシステムにおいては充分な電磁変換特性が得られず、またドロップアウトも多くなるという現象が見られた。

【0007】特開昭62-185235にはアルミナ粒子にベンゾグアナミン粒子を含む事を特徴とする磁気記録媒体が開示されているが、充分な電磁変換特性が得られておらず、また、充分な走行性を得ることも出来てい

ない。特開平2-137119にはモース硬度5以上の粒子とそれより平均粒子径の大きなベンゾグアナミン樹脂の粉末を含む事を特徴とする磁気記録媒体が開示されているが、これも充分な電磁変換特性を得る事は出来ない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電磁変換特性が良好で走行耐久性に優れる磁気記録媒体を提供することであり、特にトラックピッチ25 $\mu$ m以下、最短記録波長が0.7 $\mu$ m以下である高密度磁気記録システムで良好な電磁変換特性を確保し、かつ走行耐久性を向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以下の構成により達成される。

① 非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする非磁性層が形成され、更に該非磁性層上には強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする厚さが0.05~0.9 $\mu$ mの磁性層を設けた磁気記録媒体において、該磁性層の中心線平均表面粗さRaが1~7nmであって、該磁性層表面の微小突起に関し、原子間力顕微鏡(AFM)で測定される高さが10~20nmである微小突起が400~5000個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>、高さが25~40nmである微小突起が10~300個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>であることを特徴とする磁気記録媒体。

② 前記磁性層は、モース硬度が2~6であり、平均粒子径が0.05~2.0 $\mu$ mの球状もしくは曲面を有する有機樹脂粒子を前記強磁性粉末100重量部当たり0.05~2.0重量部含有する前記①に記載の磁気記録媒体。

③ 前記磁性層中は、平均粒子径が0.02~0.3 $\mu$ mで、DBP吸油量が10~150ml/100gであるカーボンブラックを前記強磁性粉末100重量部当たり0.1~3重量部含有する前記①または②に記載の磁気記録媒体。

④ 前記非磁性支持体上に前記非磁性層の塗布層を形成した後に、前記非磁性層用塗布層が湿潤状態にある内に前記磁性層の塗布液を塗布し、次いで乾燥処理することにより、前記非磁性支持体上に前記非磁性層及びその上に前記磁性層を形成した前記①~③の何れか1項に記載の磁気記録媒体。

⑤ 磁気ヘッドと磁気記録媒体との相対速度が10m/sec以上の磁気記録システムにおいて、該磁気記録媒体が前記①~④の何れか1項に記載の磁気記録媒体であることを特徴とする磁気記録システム。

【0010】本発明者らは走行耐久性を確保しつつかつ高い電磁変換特性を得ることができる表面性を見出した。即ち、磁性層の中心線平均表面粗さRaを1~7nm、好ましくは1~5nm、更に好ましくは1~3nmかつAFM測定による磁性層表面の微小突起に関し、高

さが10~20nmである微小突起(以下、「微小突起S」ともいう)を400~5000個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>、高さが25~40nmである微小突起(以下、「微小突起L」ともいう)を10~300個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>にすることにより走行耐久性を保ちながら良好な電磁変換特性が得られることが判った。尚、微小突起SおよびLを総称する場合は、単に、「微小突起」という。

【0011】即ち、本発明は、Raを規定すると共に特定の高さの微小突起SおよびLの密度をも規定したもので、磁性層表面の形状を特定化したものである。微小突起Sの規定は微小突起Lより多く規定したもので主として摩擦抵抗の低減に寄与し、微小突起Lの規定は、主として耐久性の確保と電磁変換特性の低下防止に寄与するものと考えられる。

【0012】微小突起Sは、好ましくは600~4500個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>、更に好ましくは、800~4000個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>の範囲である。微小突起Lは、好ましくは20~270個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>、更に好ましくは、30~240個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>の範囲である。微小突起Sが400個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>未満であると摩擦抵抗を低減できず、5000個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>を越えると電磁変換特性を確保できない。同様に微小突起Lが10未満であると摩擦抵抗を低減できず、300個/900 $\mu$ m<sup>2</sup>を越えると電磁変換特性を確保できない。

【0013】微小突起の形状は、好ましくは、球状を呈するものが好ましい。また、微小突起Sの根元の径はおよそ10~400nmであり、微小突起Lの根元の径はおよそ50~400nmである。本発明において、所定のRaおよび微小突起分布を形成するための手段としては、特に制限はないが以下の方法が好ましい。

(1) 特定サイズおよび特定量の有機樹脂粒子またはカーボンブラックを磁性層に添加すること。

【0014】微小突起の制御に使用される有機樹脂粒子やカーボンブラックは、耐衝撃性、耐溶剤性があり、特に有機樹脂粒子は結合剤樹脂との親和性が良好であり、走行耐久性を向上させる好適な素材である。有機樹脂粒子としては、モース硬度が通常、2~6、好ましくは、3~5のものが挙げられる。該平均粒子径は通常、0.05~2.0 $\mu$ m、好ましくは0.1~2.0 $\mu$ m、更に好ましくは0.1~1.2 $\mu$ mのものが、その形状としては、好ましくは球状もしくは曲面を有するものが挙げられる。また、真比重は、通常、1.3~1.7、比表面積は通常、1~40m<sup>2</sup>/g、好ましくは3~30m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは、7~25m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は通常、50~120ml/100g、好ましくは60~110ml/100g、更に好ましくは70~100ml/100gである。市販品としては、例えば、日本触媒製エボスターMS、M30、S、S6、S12を挙げることができる。

【0015】有機樹脂粒子の添加量は、強磁性粉末10

0重量部当たり通常、0.05~2.0重量部、好ましくは0.1~1.5重量部、更に好ましくは、0.2~1重量部である。有機樹脂粒子の素材としては、ベンゾグアナミン縮合物、ベンゾグアナミンメラミン、テフロン、メラミン、アクリル、ポリスチレン、ジビニルベンゼン等が例示される。

【0016】カーボンブラックとしては、平均粒子径が通常、0.02~0.3 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05~0.2 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、0.06~0.15 $\mu\text{m}$ である。また、DBP吸油量は通常、10~150ml/100g、好ましくは20~120ml/100g、更に好ましくは、30~100ml/100gである。カーボンブラックの添加量は、強磁性粉末100重量部当たり通常、0.1~3重量部、好ましくは0.15~2重量部、更に好ましくは0.2~1.5重量部である。

【0017】カーボンブラックは、ゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#5、#900、#950、#970、#1000、#30、#40、#10B、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、遮光性付与、膜強度向上などの働きもあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。本発明で使用されるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0018】有機樹脂粒子やカーボンブラックの添加量が過大であるとヘッドと磁性層面とのスペーシングロスが増加し、電磁変換特性の低下を招き、ドロップアウトが多くなる。本発明は、Raおよび微小突起を制御したことにより、電磁変換特性の低下を抑えつつ摩擦抵抗を下げることで、磁性層が極めて平滑な記録波長の短い高記録密度媒体が磁気ヘッドとの相対速度10m/sec以上の磁気記録システムに適用できるのである。

【0019】尚、従来より公知のモース硬度5以上の非磁性粉末、例えば研磨剤等や他の有機樹脂粒子やカーボンブラックと併用することは上記制御に寄与あるいは悪

影響を及ぼさない範囲でなんら問題なく、目的に応じて独立に添加することができる。本願発明の磁性層に添加される研磨剤としては、強磁性粉末100重量部当たり通常、2~20重量部、好ましくは3~10重量部である。これら研磨剤の粒子サイズは通常、0.005~3 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01~2 $\mu\text{m}$ であるが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30m<sup>2</sup>/g、が好ましい。

【0020】本発明に用いられる研磨剤としては $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。

【0021】本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-60、HiT-60A、HIT-70A、HIT-80、HIT-80G、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-140などが挙げられる。本発明に用いられる研磨剤は非磁性層、磁性層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100 $\mu\text{m}^2$ 以上が好ましい。

(2) カレンダー処理条件を選択すること

カレンダー処理条件の中でも特に処理温度を制御することが重要で、上記(1)記載の有機樹脂粒子またはカーボンブラックの各々の物性の相違に応じて制御することにより、所定の微小突起SおよびLの各密度を得ることができる。カレンダー温度は、通常、50~120℃から選択される。

【0022】カレンダー処理ロールとしては、エポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールが挙げられるが、好ましくは金属ロールのみの構成で7段のものが例示される。処理速度は、好ましくは100~400m/分、線圧力は好ましくは100~400Kg/cm、

さらに好ましくは $150\text{Kg}/\text{cm} \sim 350\text{Kg}/\text{cm}$ である。

【0023】本発明は、非磁性支持体上に順次、非磁性層（下層ともいう）、磁性層（上層ともいう）を形成した磁気記録媒体である。非磁性層は、非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする。非磁性粉末には、無機質非磁性粉末、有機質非磁性粉末、カーボンブラック等がある。磁性層は、強磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする。本発明に使用される強磁性粉末としては $\gamma\text{-FeOx}$  ( $x=1.33 \sim 1.5$ )、Co変性 $\gamma\text{-FeOx}$  ( $x=1.33 \sim 1.5$ )、 $\alpha\text{-Fe}$ またはNiまたはCoを主成分（75%以上）とする強磁性合金粉末（強磁性金属粉末ともいう）、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性粉末が使用できるが、 $\alpha\text{-Fe}$ を主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性粉末には、所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、などの原子を含んでもかまわない。特に、強磁性合金粉末の場合は、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Sm、Bが $\alpha\text{-Fe}$ 以外に含まれる元素として重要である。特にCoはFeに対し1~40原子%、好ましくは10~40原子%、Alは3~20原子%、Yは1~10原子%、Siは1~20原子%、Ndは1~10原子%、Smは1~10原子%の範囲で含まれることが好ましい。

【0024】これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にからかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号報、特公昭47-22513号報、特公昭46-28466号報、特公昭46-38755号報、特公昭47-4286号報、特公昭47-12422号報、特公昭47-17284号報、特公昭47-18509号報、特公昭47-18573号報、特公昭39-10307号報、特公昭48-39639号報、米国特許3026215号報、同3031341号報、同3100194号報、同3242005号報、同3389014号報などに記載されている。

【0025】上記強磁性粉末の中で強磁性合金微粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法をあげることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸

塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0026】本発明の磁性層の強磁性粉末をBET法による比表面積で表せば $40 \sim 80\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $50 \sim 70\text{m}^2/\text{g}$ である。更に好ましくは、 $50 \sim 60\text{m}^2/\text{g}$ である。 $40\text{m}^2/\text{g}$ より小さいとノイズが高くなり、 $80\text{m}^2/\text{g}$ を越えると表面性が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性粉末の結晶子サイズは $80 \sim 350\text{\AA}$ であり、好ましくは $100 \sim 250\text{\AA}$ 、更に好ましくは、 $140 \sim 200\text{\AA}$ であり、長軸長は $0.03 \sim 0.2\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.04 \sim 0.15\mu\text{m}$ である。

【0027】強磁性合金粉末の $\sigma_s$ は $100 \sim 180\text{emu}/\text{g}$ が好ましく、更に好ましくは、 $110\text{emu}/\text{g} \sim 170\text{emu}/\text{g}$ 、更に好ましくは、 $125 \sim 160\text{emu}/\text{g}$ であり、抗磁力は、 $1,500 \sim 3,500\text{Oe}$ であり、好ましくは $1,500 \sim 3,000\text{Oe}$ 、更に好ましくは、 $1,800 \sim 2,600\text{Oe}$ である。

【0028】強磁性合金粉末の針状比は、 $4 \sim 18$ が好ましく、更に好ましくは、 $5 \sim 12$ である。強磁性粉末の含水率は $0.01 \sim 2\%$ とするのが好ましい。結合剤の種類によって該強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。該強磁性粉末のpHは用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は $4 \sim 12$ であるが、好ましくは $6 \sim 10$ である。該強磁性粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し $0.1 \sim 20$ 重量%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、 $200\text{ppm}$ 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。

【0029】また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は $20$ 容量%以下、更に好ましくは、 $5$ 容量%以下である。また、形状については、先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、紡錘状、粒状、米粒状、板状いずれでもかまわない。強磁性粉末のSFDが $0.6$ 以下を達成するためには、強磁性粉末のHcの分布を小さくする必要がある。そのためには、ゲータイトの粒度分布をよくする、 $\gamma$ -ヘマタイトの焼結を防止するという方法がある。

【0030】非磁性層に使用される無機質非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、入手の容易さ、コスト、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多い事等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ 酸化鉄である。これら無機質非磁性粉末の粒子サイズは0.005~2 $\mu$ mが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる該無機質非磁性粉末を組み合わせたり、単独の無機質非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは無機質非磁性粉末の粒子サイズは0.01 $\mu$ m~0.2 $\mu$ mである。特に、無機質非磁性粉末が粒状非磁性金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08 $\mu$ m以下が好ましく、針状非磁性金属酸化物である場合は、長軸長が0.3 $\mu$ m以下が好ましい。タップ密度は0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。無機質非磁性粉末の含水率は0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.3~1.5重量%である。無機質非磁性粉末のpHは2~11であるが、pHは5~10の間が特に好ましい。無機質非磁性粉末の比表面積は1~100m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~80m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは10~70m<sup>2</sup>/gである。無機質非磁性粉末の結晶子サイズは0.004 $\mu$ m~1 $\mu$ mが好ましく、0.04 $\mu$ m~0.1 $\mu$ mが更に好ましい。ジブチルフタレート(DBP)を用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~12、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【0031】強熱減量は20重量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記無機質非磁性粉末のモース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。これらの無機質非磁性粉末表面のラフネスファクターは0.8~1.5が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは0.9~1.2である。無機質非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>、更に好ましくは2~15 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>である。無機質非磁性粉末の25℃での水への湿润熱は200erg/cm<sup>2</sup>~600erg/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましい。また、この湿润熱の範囲にある溶媒

を使用することができる。100~400℃での該表面の水分子の量は1~10個/100Åが適当である。水中での該等電点のpHは3~6の間にあることが好ましい。

【0032】これらの無機質非磁性粉末の表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>であるが、更に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>である。これらは組み合わせ使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0033】本発明の非磁性層に用いられる無機質非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業製 $\alpha$ ヘマタイト、DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DBN-SAI、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 $\alpha$ ヘマタイトE270、E271、E300、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 $\alpha$ ヘマタイト、 $\alpha$ -40、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500H、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産製100A、500A及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0034】特に好ましい無機質非磁性粉末は二酸化チタンと $\alpha$ -酸化鉄( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)である。 $\alpha$ -酸化鉄(ヘマタイト)は以下のような諸条件の基で実施される。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子粉末は、通常の①第一鉄水溶液に等量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲータイト粒子を生成させる方法、②第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られるFeCO<sub>3</sub>を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法、③第一鉄塩水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対し等量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法及び、④第一鉄水溶液と等量未満の水酸化アルカリまたは炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲー



イト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等により得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とする。

【0035】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されている、Ni、Zn、P、Si等の異種元素が添加されていても支障はない。前駆体粒子である針状ゲータイト粒子を200～500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を粒子を得る。

【0036】尚、脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイト粒子が表面にP、Si、B、Zr、Sb等の焼結防止剤が付着していても支障はない。350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を溶融させて空孔ををふさいで平滑な表面形態とさせる事が好ましいからである。

【0037】本発明において用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、粒子粉末は前記脱水または焼き鈍しをして得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al化合物を添加しpH調整をして前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施す事により得られる。用いられるAl化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合のAl化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、粒子粉末に対してAl換算で0.01～50重量%である。0.01重量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50重量%を超える場合には粒子表面に浮遊するAl化合物同士が相互作用するために好ましくない。本発明における下層の無機質非磁性粉末においては、Al化合物とともにSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sbから選ばれる化合物の1種または2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物とともに用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、粒子粉末に対して0.01～50重量%の範囲である。0.01重量%未満である場合には添加による分散性向上の効果が殆どなく、50重量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をする為に好ましくない。

【0038】二酸化チタンの製法に関しては以下の通りである。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの原鉱石を硫酸で溶解し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行なって、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径

調節剤などを添加した後、80～1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類によりわけられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、Tiは $\text{TiCl}_4$ 、Feは $\text{FeCl}_3$ となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の $\text{TiCl}_4$ と分離される。得られた粗 $\text{TiCl}_4$ は精留により精製した後核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0039】表面処理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行なわれる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行なわれる。まず、所定量のAl、Si、Ti、Zr、Sb、Sn、Znなどの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく酸化チタン粉体に $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ の蒸気を通じその後水蒸気を流入してAl、Si表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法についてはG.D.Parfitt and K.S.W. Sing" Characterization of Powder Surfaces" Academic Press, 1976を参考にすることができる。

【0040】本発明においては、非磁性層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げる、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。非磁性層のマイクロビッカース硬度は通常、25～60kq/mm<sup>2</sup>、好ましくはヘッド当たりを調整するために、30～50kq/mm<sup>2</sup>であり、NEC製薄膜硬度計HMA-400を用いて、稜角80度、先端半径0.1μmのダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて、測定する。光透過率は一般に波長900nm程度の赤外線吸収が3%以下、例えばVHSでは0.8%以下であることが規格化されている。このためにはゴム用ファーンエス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。

【0041】下層に用いるカーボンブラックの比表面積は100～500m<sup>2</sup>/g、好ましくは150～400m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は20～400ml/100g、好ましくは30～200ml/100gである。カーボンブラックの粒子径は5μm～80μm、好ましくは10～50μm、

10

20

30

40

50

さらに好ましくは10~40 $\mu$ mである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ml、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロムビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質非磁性粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40重量%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができ、また、前述したようにカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0042】また非磁性層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリル系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フクロタン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0043】下塗層は一般の磁気記録媒体において設けられることが行われているが、これは支持体と磁性層等の接着力を向上させるために設けられるものであって、厚さも0.5 $\mu$ m以下が一般的である。

【0044】本発明の磁性層に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1,000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む

重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0045】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネート-ポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を非磁性層、または磁性層に使用することも可能である。

【0046】これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン、ポリオレフィンポリウレタン、など公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ 、スルホベタイン、ホスホベタイン、カルボキシベタインなどから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ mol/g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol/g}$ である。

【0047】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製 VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製のMR-104、MR-105、MR110、MR100、400X-110A、日本ポ

リウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8600、UR-5500、UR-4300、RV530、RV280、FB-84、FB-79、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンブレSP-150、TIM-3003、TIM-3005、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。この中でMR-104、MR110、MPR-TA、UR-8200、UR8300、UR-8600、UR-5500、UR-4300、TIM-3005が好ましい。

【0048】本発明の磁性層に用いられる結合剤は強磁性粉末に対し、5～25重量%の範囲、好ましくは8～22重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量%、ポリイソシアネートは2～20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0049】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50～100℃、破断伸びが100～2,000%、破断応力は0.05～10Kg/cm<sup>2</sup>、降伏点は0.05～10Kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。本発明の磁気記録媒体は二層以上からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ非磁性層と磁性層とで変えることはもちろん可能であり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にする為には、磁性層以外の層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることにより達成される。

【0050】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリ

ート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、大日本インキ製バーノックD502等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで非磁性層、磁性層とも用いることができる。

10 【0051】非磁性層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0052】本発明の磁性層、非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

40 【0053】これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、オレイン酸オレイル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。また、アルキレンオキシサイド

系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル基、リン酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルペダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0054】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は各層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、非磁性層、磁性層で融点のことなる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0055】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料、非磁性塗料の製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0056】本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミーンL-201、ナイミーンL-202、ナイミーンS-202、ノニオンE-208、ノニオンP-208、ノニオンS-207、ノニオンK-204、ノニオンNS-202、ノニオンNS-210、ノニオンHS-206、ノニオンL-2、ノニオンS-2、ノニオンS-4、ノニオンO-2、ノニ

ンLP-20R、ノニオンPP-40R、ノニオンSP-60R、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、ノニオンLT-221、ノニオンST-221、ノニオンOT-221、モノグリMB、ノニオンDS-60、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205、FAL-123、新日本理化学社製、エヌジェルブLO、エヌジョルブIPM、サンソサイザ-E4030、信越化学社製、TA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-22-980、KF-101、KF-102、KF-103、X-22-3710、X-22-3715、KF-910、KF-3935、ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アーモスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000、イオネットDO-200などが挙げられる。

【0057】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は磁性層と非磁性層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。非磁性層に表面張力の高い溶媒(シクロヘキサノン、ジオキサンなど)を用い塗布の安定性をあげる、具体的には磁性層溶剤組成の算術平均値が非磁性層溶剤組成の算術平均値を下回

らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上20以下の溶剤が50重量%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0058】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は非磁性支持体が1~100 $\mu\text{m}$ であるが、特に、1~8 $\mu\text{m}$ の薄い非磁性支持体を用いる場合に有効である。磁性層と非磁性層を合わせた厚みは非磁性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲で用いられる。また、非磁性支持体と非磁性層塗布層の間に密着性向上のための接着層を設ける。

【0059】接着層の厚みは0.01~2 $\mu\text{m}$ 、このましくは0.02~0.5 $\mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.3~1.0 $\mu\text{m}$ である。これらの接着層、バックコート層は公知のものが使用できる。本発明に用いられる非磁性支持体は、マイクロピッカース硬度が75 $\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上のものであり、二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾールなどの公知のフィルムが使用できる。特に、アラミド樹脂もしくはポリエチレンナフタレートを用いた非磁性支持体が好ましい。

【0060】これらの非磁性支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、非磁性支持体の磁性層を塗布する面の中心線平均表面粗さが10 $\text{nm}$ 以下0.1 $\text{nm}$ 以上、好ましくは6 $\text{nm}$ 以下0.2 $\text{nm}$ 以上、さらに好ましくは4 $\text{nm}$ 以下0.5 $\text{nm}$ 以上のものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけでなく、1 $\mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはAl、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩で結晶性、非晶質を問わない他、アクリル系、メラミン系などの有機微粉末があげられる。また、走行耐久性との両立を図るためには、バック層を塗布する面の粗さは磁性層を塗布する面の粗さより粗い事が好ましい。バック層塗布面の中心線表面粗さは好ましくは1 $\text{nm}$ 以上、更に好ましくは4 $\text{nm}$ 以上である。磁性層塗布面とバック層塗布面との粗さを変える場合には、デュアル構成の支持体を用いても良いし、コーティング層を設ける事によって変えても構わない。

【0061】本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は好ましくは10~50 $\text{kg}/\text{mm}^2$ 、テープ幅方向のF-5値は好ましくは10~30K

$\text{g}/\text{mm}^2$ であり、テープの長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100 $^{\circ}\text{C}$ 、30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80 $^{\circ}\text{C}$ 、30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100 $\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、弾性率は100~2,000 $\text{Kg}/\text{mm}^2$ が好ましい。また、本発明での900 $\text{nm}$ での光透過率は30%以下が好ましく、更に好ましくは3%以下である。

【0062】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および強磁性粉末100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号、特開昭64-79274号に記載されている。また、非磁性層液を調整する場合には上記磁性塗料に準じて調整できるが、高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアペースが好適である。

【0063】本発明のような重層構成の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

1、磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず非磁性層塗布層を塗布し、非磁性層塗布層がウェット状態のうちに特公平1-46186号や特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により磁性層を塗布する。

【0064】2、特開昭63-88080号、特開平2-17971号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

3. 特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する。

【0065】なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号に開示されている数値範囲を満足する必要がある。

【0066】本発明の磁気記録媒体を得るためには強力な配向を行う必要がある。1, 000 G以上のソレノイドと2, 000 G以上のコバルト磁石を同極対向で併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。高密度記録を行うためには、針状、板状、紡錘状に関わらず、磁化容易軸を垂直方向に傾けることが有効であることが知られており、これと組み合わせることも有効である。

【0067】また、非磁性層、磁性層を同時重層塗布する以前にポリマーを主成分とする接着層を設けることやコロナ放電、UV照射、EB照射することにより接着性を高める公知の手法を組み合わせることが好ましい。

【0068】本発明の磁気記録媒体の磁性層面およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は好ましくは0.1~0.5、さらに好ましくは0.2~0.3である。表面固有抵抗は好ましくは $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100~2,000 Kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は好ましくは1~30 Kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、長い方向とも好ましくは100~1,500 Kg/mm<sup>2</sup>、残留伸びは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下で、0%が理想である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定の実損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、非磁性層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^9 \sim 8 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障がでやすい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは

100 mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10 mg/m<sup>2</sup>以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。磁性層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるデータ記録用磁気記録媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0069】本発明の磁気記録媒体の磁気特性は磁場10 kOeでVSMで測定した場合、テープ走行方向のHcは1600~3500 Oe、好ましくは1800~3000 Oe、更に好ましくは、2000~2500 Oeである。角形比は0.75以上である、好ましくは0.80以上であり、更に好ましくは0.85以上である。本発明の磁気記録媒体のテープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。磁性層のSFDは0.6以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5以下、理想的には0である。長手方向のレマネンス抗磁力Hrも1800 Oe以上3000 Oe以下が好ましい。垂直方向のHc及びHrは1000 Oe以上5000 Oe以下であることが好ましい。

【0070】本発明の磁気記録媒体は非磁性層と磁性層を有するが、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。また、支持体のテンシライズ方法を変更して、ヘッド当たりを改良することが本発明においても有効であり、テープ長手方向に対し、直角な方向にテンシライズした支持体の方がヘッド当たりが良好になる場合が多い。

【0071】

【実施例】次に本発明の実施例、比較例により具体的に本発明を説明する。実施例中、「部」との表示は「重量部」を表す。上層に用いたフィラーは以下の4種類である。

【0072】

【表1】

	上層フィラーの種類	平均粒子径	比表面積	DBP吸油量
A	メラミンホルムアルデヒド縮合物樹脂	0.3 $\mu\text{m}$	20 $\text{m}^2/\text{g}$	80 $\text{ml}/100\text{g}$
B	カーボンブラック	0.08 $\mu\text{m}$	28 $\text{m}^2/\text{g}$	61 $\text{ml}/100\text{g}$
C	カーボンブラック	0.3 $\mu\text{m}$	10 $\text{m}^2/\text{g}$	36 $\text{ml}/100\text{g}$
D	ベンジグアミンホルムアルデヒド縮合物樹脂	2.0 $\mu\text{m}$	3 $\text{m}^2/\text{g}$	97 $\text{ml}/100\text{g}$

## 【0073】実施例1 (1-1~5)

## \* \* 実施例1-1

## 磁性層

## 強磁性金属微粉末

100部

組成  $\text{Fe}/\text{Co}=100/30$  (原子比)

Hc 2200 Oe

BET法による比表面積 59  $\text{m}^2/\text{g}$ 

結晶子サイズ 160 Å

表面処理剤  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粒子サイズ (長軸長) 0.06  $\mu\text{m}$ 

針状比 5

 $\sigma_s: 140 \text{emu/g}$ 

## 塩化ビニル共重合体

11部

日本ゼオン社製MR-110

## ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1 (モル比)、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基  $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$  (含有) $\alpha$ -アルミナ (平均粒径 0.15  $\mu\text{m}$ )

10部

## メラミンホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末 (A)

0.05部

## secブチルステアレート

1部

## ステアリン酸

5部

## メチルエチルケトン

120部

## シクロヘキサノン

120部

## 非磁性層

無機質非磁性粉末  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

ヘマタイト

80部

長軸長

0.15  $\mu\text{m}$ 

BET法による比表面積

60  $\text{m}^2/\text{g}$ 

pH

6

タップ密度

0.8

DBP吸油量

27~38  $\text{ml}/100\text{g}$ 

表面処理剤

 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 

## カーボンブラック

20部

平均一次粒子径

16  $\text{nm}$ 

DBP吸油量

80  $\text{ml}/100\text{g}$ 

pH

8.0

BET法による比表面積

250  $\text{m}^2/\text{g}$ 

揮発分

1.5%

## 塩化ビニル系共重合体

12部

日本ゼオン製MR-104

## ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

25

= 0.9/2.6/1 (モル比)

-SO<sub>3</sub>Na基 1×10<sup>-4</sup> eq/g含有α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (平均粒径0.15 μm)

secブチルステアレート

ステアリン酸

メチルエチルケトン

シクロヘキサノン

トルエン

26

1部

1.5部

1部

100部

100部

50部

上記の塗料のそれぞれについて、各成分をオープンニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた非磁性層塗布液にポリイソシアネート（日本ポリウレタン（株）製コロネートL）を5部、磁性層塗布液には6部加え、さらにそれぞれにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層塗布液および磁性層塗布液をそれぞれ調製した。

【0074】得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが1 μmになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.2 μmになるように磁性層塗布液を厚さ5.5 μmで中心線表面粗さが0.001 μmのポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000 Gの磁力をもつコバルト磁石と3000 Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度60℃にて線圧200 Kg/cm、速度200 m/min.で処理を行い、その後、厚み0.5 μmのバック層を塗布した。8 mmの幅にスリットし、デジタルビデオテープを製造した。

【0075】実施例1-2

実施例1-1の磁性層組成において、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末の量を0.5部とした。

実施例1-3

実施例1-1の磁性層組成において、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末の量を1.5部とした。

【0076】実施例1-4

実施例1-1の磁性層組成において、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末の量を2.0部とした。

実施例1-5

実施例1-1の磁性層組成において、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末の量を2.5部とした。更に、磁性層厚みを0.6 μmとした。

【0077】比較例1-1

実施例1-1の磁性層組成において、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末を添加しなかった。

\*

磁性層

強磁性金属微粉末

組成 Fe/Co = 100/30 (原子比)

Hc 2300 Oe

BET法による比表面積 59 m<sup>2</sup>/g

結晶子サイズ 180 Å

100部

\* 比較例1-2

10 実施例1-1の磁性層組成において、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末の量を2.5部とした。

【0078】実施例2 (2-1~3) : 上記実施例1の磁性層のフィラー(A)をカーボンブラック(B)に置き換えて、実施例1と同様に8 mmビデオテープの試料を作成した。

実施例2-1 : カーボンブラック(B)の量を0.2部とした。

実施例2-2 : カーボンブラック(B)の量を1.0部とした。

20 【0079】実施例2-3 : カーボンブラック(B)の量を3.0部とした。

比較例2-1 : カーボンブラック(B)の量を0.05部とした。

比較例2-2 : カーボンブラック(B)の量を5.0部とした。

実施例3 (3-1~3) : 上記実施例の磁性層のカーボンブラック(B)をカーボンブラック(C)に変更し、かつ磁性層厚みを0.3 μmとして、実施例1と同様に8 mmビデオテープの試料を作成した。

30 【0080】実施例3-1 : カーボンブラック(C)の量を0.2部とした。

実施例3-2 : カーボンブラック(C)の量を1.0部とした。

実施例3-3 : カーボンブラック(C)の量を3.0部とし、更にカレンダー温度を80℃とした。

比較例3-1 : カーボンブラック(C)の量を0.05部とした。

【0081】比較例3-2 : カーボンブラック(C)の量を3.0部とした。

40 比較例3-3 : カーボンブラック(C)の量を5.0部とし、更にカレンダー温度を80℃とした。

実施例4 (4-1~5)

実施例4-1



27			28
表面処理剤	$Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Y_2O_3$		
粒子サイズ(長軸長)	$0.08\mu m$		
針状比	8		
$\sigma_s$	$142emu/g$		
塩化ビニル共重合体		10部	
日本ゼオン社製MR-104			
ポリエステルポリウレタン樹脂		5部	
(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI			
= 0.9/2.6/1 (モル比)、 $-SO_3Na$ 基 $1 \times 10^{-4}eq/q$ 含有)			
$\alpha$ -アルミナ(平均粒径 $0.15\mu m$ )		4部	
ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物樹脂粉末(D)	$0.05部$		
secブチルステアレート		1.5部	
ステアリン酸		3部	
メチルエチルケトン		90部	
シクロヘキサノン		30部	
トルエン		60部	
非磁性層			
無機質非磁性粉末	$\alpha Fe_2O_3$	ヘマタイト	80部
長軸長		$0.15\mu m$	
BET法による比表面積		$65m^2/g$	
pH		6	
タップ密度		0.8	
DBP吸油量		27~38ml/100g	
表面処理剤	$Al_2O_3$ 、 $SiO_2$		
カーボンブラック		20部	
平均一次粒子径		$16nm$	
DBP吸油量		80ml/100g	
pH		8.0	
BET法による比表面積		$250m^2/g$	
揮発分		1.5%	
塩化ビニル系共重合体		12部	
日本ゼオン製MR-104			
ポリエステルポリウレタン樹脂		5部	
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI			
= 0.9/2.6/1 (モル比)			
$-SO_3Na$ 基 $1 \times 10^{-4}eq/q$ 含有			
$\alpha-Al_2O_3$ (平均粒径 $0.15\mu m$ )		1部	
secブチルステアレート		1.5部	
ステアリン酸		1部	
メチルエチルケトン		100部	
シクロヘキサノン		100部	
トルエン		50部	

上記の塗料のそれぞれについて、各成分をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた非磁性層塗布液にポリイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製コロネートL)を5部、磁性層塗布液には6部加え、さらにそれぞれにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、 $1\mu m$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層塗布液および磁性層塗布液をそれぞれ調製した。

【0082】得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが $1\mu m$ になるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが $0.8\mu m$ になるように磁性層塗布液を厚さ $5.5\mu m$ で中心線表面粗さが $0.001\mu m$ のポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布をおこなう。両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と3000Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成され

る7段のカレンダーで温度60℃にて線圧200Kg/cm、速度200m/min.で処理を行い、その後、厚み0.5μmのバック層を塗布した。8mmの幅にスリットし、デジタルビデオテープを作成した。

【0083】実施例4-2～5：上記実施例4-1の磁性層のフィラー(D)の量およびカレンダー温度を表1に記載の条件に変更して、実施例4-1と同様に8mmビデオテープの試料を作成した。

実施例4-2：フィラー(D)の量を0.5部とした。

実施例4-3：フィラー(D)の量を1.5部とした。 10

【0084】実施例4-4：フィラー(D)の量を2.0部とし、更にカレンダー温度を80℃とした。

実施例4-5：フィラー(D)の量を2.0部とし、更にカレンダー温度を100℃とした。

比較例4-1：フィラー(D)を添加しない

比較例4-2：フィラー(D)の量を2.0部とした。

【0085】尚、本実施例、および比較例では以下の方法を用いた。また、試料の評価結果を表2～3に示す。

〈磁性層の厚み〉磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1μmの厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の強磁性粉末や非磁性粉末の形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どりをした後、画像解析装置(カールツァイス社製IBAS-2)にて縁どりをした線の間隔を測定した。試料写真の長さが21cmの範囲にわたり、測定点を点取って測定した。その際の測定値の単純加算平均を倍率で除して磁性層の厚みとした。

【0086】〈BET法による比表面積〉オートソープ 30  
(USA:カンタークロム社製)を用いた。250℃、30分間窒素雰囲気中で脱水後BET一点法(分圧0.30)で測定した。

〈磁気特性〉強磁性粉末

振動試料型磁束計(東英工業製)を用い、 $H_m = 10 \text{ kOe}$ で測定した。

〈強磁性粉末、非磁性粉末の粒子径〉透過型電子顕微鏡写真を撮影し、その写真から強磁性粉末の短軸長と長軸

長とを直接よみとる方法と画像解析装置カールツァイス社製IBAS1で透過型顕微鏡写真をトレースして読み取る方法とを適宜併用して平均粒子径を求めた。

〈強磁性金属粉末の結晶子サイズ〉粉末X線回折法(50kV-150mA:CuK $\beta$ 線使用)により $\alpha\text{-Fe}$ の(1, 1, 0)面と(2, 2, 0)面の回折線の半値幅の広がり分から求めた。

〈中心線平均表面粗さRa〉WYKO社製TOPO3Dを用いて、磁性層表面をMIRAU法で約250nm×250nmの面積のRaを測定した。測定波長は約650nmで球面補正、円筒補正を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触の表面粗さ計である。

〈微小突起数〉デジタルインスツルメンツ社のナノスコープ3(AFM:原子間力顕微鏡)を用いて稜角70°の四角錐のSiNの探針を使って、30μm平方角(900μm<sup>2</sup>)の中の、微小突起高さ40nmまで5nm毎に微小突起の数を測定した。

〈電磁変換特性〉

「出力」：レファレンスは当社8mm用レファレンスMPテープで、外当て式ドラムテストを用いて、相対速度10.2m/secで記録波長0.488μmでの出力を測定した。用いたヘッドはFe系ヘッドでBsが1.5Tである。

【0087】「ビット誤り率」：上記の外当て式ドラムテスターを用いて、コンピュータにてランダムデータを24-25変換したスクランブルドインターリーブドNRZ-I信号をテスト信号とし、本テスト信号を記録/再生したデータをPR4復調し、このデータをテスト信号と比較して、エラー検出し、そのエラーの比率を表した。誤り率は $10^{-3}$ 以下であれば、画像に破綻が出ることはないが、 $10^{-4}$ 以下であることが望ましい。

〈摩擦係数〉4mmφのSUS420Jに180度の角度でテープを渡し、荷重を10g、秒速18mmで摺動させて、オイラーの式に基づいて摩擦係数を求めた。

【0088】 $\mu = (1/\pi) \ln(T_2/10)$

$T_2$  : 摺動抵抗値(g)

【0089】

【表2】

サンプルNo.	上層フィラー		磁性層厚み ( $\mu\text{m}$ )	カレンダー 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ra (nm)	微小突起数		摩擦係数	出力 (dB)	ビット 誤り率
	種類	添加量				10~20nm	25~40nm			
比較例1-1	A	0	0.2	60	2	351.9	1	0.48	0.0	$1 \times 10^{-6}$
実施例1-1	A	0.05	0.2	60	2	424.2	15	0.3	-0.2	$2 \times 10^{-6}$
実施例1-2	A	0.5	0.2	60	2	1094.8	28	0.25	-0.4	$3 \times 10^{-6}$
実施例1-3	A	1.5	0.2	60	2.5	2137.85	95	0.23	-0.6	$5 \times 10^{-6}$
実施例1-4	A	2.0	0.2	60	3.0	4531	245	0.22	-0.8	$9 \times 10^{-6}$
比較例1-2	A	2.5	0.2	60	3.5	5577.5	320	0.19	-1.7	$1 \times 10^{-4}$
実施例1-5	A	2.5	0.6	60	2.8	3250	185	0.22	-0.8	$7 \times 10^{-6}$
比較例2-1	B	0.05	0.2	60	2	207	0	0.49	0.0	$1 \times 10^{-6}$
実施例2-1	B	0.2	0.2	80	2	446	18	0.3	-0.1	$1 \times 10^{-6}$
実施例2-2	B	1.0	0.2	60	2.2	1366.2	42	0.26	-0.3	$1 \times 10^{-6}$
実施例2-3	B	3.0	0.2	60	3.0	4381.5	280	0.21	-1.0	$9 \times 10^{-6}$
比較例2-2	B	5.0	0.2	60	4.2	6000	500	0.19	-2.5	$6 \times 10^{-3}$

【0090】

\* \* 【表3】

サンプルNo.	上層フィラー		磁性層厚み ( $\mu\text{m}$ )	カレンダー 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ra (nm)	微小突起数		摩擦係数	出力 (dB)	ビット 誤り率
	種類	添加量				10~20nm	25~40nm			
比較例3-1	C	0.05	0.3	60	1.9	368	5	0.37	-0.1	$1 \times 10^{-6}$
実施例3-1	C	0.2	0.3	60	2.1	888.3	32	0.28	-0.4	$2 \times 10^{-6}$
実施例3-2	C	1.0	0.3	60	2.4	1840	100	0.23	-0.6	$5 \times 10^{-6}$
比較例3-2	C	3.0	0.3	60	3.3	5200	350	0.19	-1.9	$2 \times 10^{-4}$
実施例3-3	C	3.0	0.3	80	3.0	4560	199	0.22	-0.9	$3 \times 10^{-6}$
比較例3-3	C	5.0	0.3	80	4.3	7820	489	0.18	-3.3	$9 \times 10^{-3}$
比較例4-1	D	0	0.8	60	1.8	172.5	1	0.48	0.0	$1 \times 10^{-6}$
実施例4-1	D	0.05	0.8	60	2.2	420.16	15	0.3	-0.4	$3 \times 10^{-6}$
実施例4-2	D	0.5	0.8	60	2.4	1725	50	0.27	-0.6	$7 \times 10^{-6}$
実施例4-3	D	1.5	0.8	60	2.9	2875	150	0.23	-0.7	$7 \times 10^{-6}$
比較例4-2	D	2.0	0.8	60	4.2	5800	361	0.19	-2.0	$9 \times 10^{-6}$
実施例4-4	D	2.0	0.8	80	3.2	4875	190	0.21	-0.9	$3 \times 10^{-6}$
実施例4-5	D	2.0	0.8	100	3.1	4140	170	0.23	-0.7	$7 \times 10^{-6}$

フロントページの続き

(72)発明者 松葉口 敏  
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 直江 康司  
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 堂下 廣昭  
神奈川県小田原市扇町 2 丁目 12 番 1 号 富  
士写真フィルム株式会社内